

(19) Japanese Patent Office

(11) Laid-Open Japanese Patent Application (Kokai) Number: S60-238830

(12) Unexamined Patent Application Gazette (A)

5 (43) Laid-Open Publication (Kokai) Date: November 27, 1985

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> Identification code JPO file number

G03C5/00 7267-2H

G03C1/68 7267-2H

G03C1/71 7267-2H

10 G03F7/00 7124-2H

Request for examination: Not requested

Number of inventions: 2

(Total 13 pages)

(54) Title of the Invention: Method for forming a photographic image

15 (21) Application number: S60-85569

(22) Date of filing: April 23, 1985

Priority claim

(31) 602784

(32) April 23, 1984

20 (33) United States (US)

(72) Inventor: Wayne R. Messer

Queen Lane 7, RD 2, Landenberg, Pennsylvania, United States

(71) Applicant: Hercules Incorporated

25 (No block number) Hercules Plaza, Wilmington, 19894 Delaware,  
United States

(74) Representative Patent attorney MATSUI Masahiro

Specification fair copy (unmodified content)

Specification

1. Title of the invention

Method for forming a photographic image

2. Claims

1. A method for forming a photographic image, comprising the steps of:

(A) irradiating selected areas of a film-shaped photosensitive composition with light having a wavelength of 2,000 to 12,000 Å in the presence of oxygen to produce an oxidation product in those areas, said photosensitive composition comprising a mixture of

(i) a photooxygenation sensitizer,

(ii) a polymerizable ethylenically unsaturated component selected from the group consisting of ethylenically unsaturated monomers, ethylenically unsaturated polymers and mixtures thereof, for forming a high molecular weight polymer by addition polymerization or crosslinking, and

(iii) a photooxidizable component; and

(B) decomposing said oxidation product to generate free radicals for insolubilizing the composition in exposed areas of the film, wherein

exposure causes conversion of a cyclic cisoid conjugated diene into an endoperoxide,

said exposure is performed in the absence of oxygen and in the presence of a catalyst,

and said diene has the general formula

*[Formula]*

(wherein X is  $-O-$ ,  $^{*1}$ , or part of an anthracene ring system, and a, b, c and d are  $-N=$  or an unsubstituted or aryl-substituted carbon atom which may be part of a carbocyclic ring system).

5           2. A method for forming a photographic image according to claim 1, further characterized in that said catalyst is a metal catalyst or a nonmetallic reducing agent.

          3. A method for forming a photographic image according to claim 2, further characterized in that the catalyst is used in an amount  
10 of 0.001% to 5%, based on total solids.

          4. A method for forming a photographic image according to claim 1, 2 or 3, further characterized in that said cyclic cisoid conjugated diene is blended in an amount so as to contribute to a photosensitive composition at least  $1.0 \times 10^{-3}$  moles of olefinic  
15 unsaturation per 1000 cc of the photosensitive composition.

          5. A method for forming a photographic image according to claim 4, further characterized in that said cyclic cisoid conjugated diene is blended in an amount so as to contribute to the photosensitive composition at least  $1.0 \times 10^{-2}$  moles of olefinic unsaturation per 1000  
20 cc of the photosensitive composition.

          6. A photosensitive composition containing (i) a free-radical polymerizable ethylenically unsaturated component capable of forming a high molecular weight polymer by addition polymerization or crosslinking, (ii) a photooxidizable component, and (iii) a photooxygenation sensitizer, characterized in that the composition  
25 contains 5% to 98% of an ethylenically unsaturated component, said

photooxidizable component comprises a cyclic cisoid conjugated diene having said general formula according to claim 1, and said composition also contains a catalyst for decomposition of oxidation products.

5           7. A photosensitive composition according to claim 6, further characterized in that said cyclic cisoid conjugated diene is blended in an amount so as to contribute to the photosensitive composition at least  $1.0 \times 10^{-3}$  moles of olefinic unsaturation per 1000 cc of the photosensitive composition.

10           8. A photosensitive composition according to claim 6 or 7, further characterized in that said ethylenically unsaturated component is an ethylenically unsaturated monomer.

15           9. A photosensitive composition according to claim 8, further characterized in that said ethylenic<sup>\*2</sup> monomer has a terminal ethylenically unsaturated bond of the type  $\text{CH}_2=\text{}^{\text{*3}}$ .

20           10. A photosensitive composition according to claim 6, further characterized in that said ethylenically unsaturated component is a mixture of an ethylenically unsaturated monomer with an unsaturated polymer or a polyethylenically unsaturated monomer, containing a plurality of addition polymerizable unsaturated bonds, for forming a crosslinked polymer by copolymerization with a monomer.

25           11. A photosensitive composition according to claim 6, further characterized in that said ethylenically unsaturated component is a polyethylenically unsaturated monomer or an unsaturated polymer containing a plurality of addition polymerizable unsaturated bonds.

12. A photosensitive composition according to any one of claims 1 to 11, further characterized in that said photooxidizable component (iii) is 2,5-diphenyloxazole.

Translator's note

\*1,3 The appropriate symbol for the Japanese original one is not found and is left out.

5

\*2 "Ethylenic monomer" in the original. Probably "ethylenically unsaturated monomer" was meant, as a dependent claim of claim 8.

FP64-0343-
00110-xx
05.2.08
SEARCH REPORT

1/5

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-238830

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月27日

G 03 C 5/00

1/68

1/71

G 03 F 7/00

7267-2H

7267-2H

7267-2H

7124-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)

⑮ 発明の名称 写真画像の形成方法

⑯ 特 願 昭60-85569

⑰ 出 願 昭60(1985)4月23日

優先権主張 ⑱ 1984年4月23日 ⑲ 米国 (U S) ⑳ 602784

㉑ 発 明 者 ウェイン・ロナルド・ アメリカ合衆国、ペンシルヴァニア州、ランデンバーグ、  
メツサー アールデイ2、クイーン・レイン 7

㉒ 出 願 人 ハーキュリーズ・イン アメリカ合衆国、デラウェア州19894、ウィルミントン、  
コーポレーテッド ハーキュリーズ・プラザ (無番地)

㉓ 代 理 人 弁理士 松井 政広 外1名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

写真画像の形成方法

2. 特許請求の範囲

1. (A) フィルム状感光性組成物の選択された領域に酸素の存在下で2,000~12,000 Åの波長の光を照射して該領域内に酸化生成物を生成させ、

前記感光性組成物が

(i) 光酸素添加増感剤、

(ii) 付加重合または架橋により高分子重合体を生成する、エチレン系不飽和単量体、エチレン系不飽和重合体、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる重合性エチレン系不飽和成分、および

(iii) 被光酸化性成分、

の混合物

からなる工程、

(B) 前記酸化生成物を分解して遊離基を生成し、該フィルムの露光領域内の組成物を不溶化させる工程、

からなる写真画像の形成方法において、

露光させることによって環状シス状-共役ジエンをエンドペルオキシドに転化させ、

前記露光を酸素の不存在下および触媒の存在下で行ない、

そして、前記ジエンは一般式



(式中、Xは-O-、-C=、またはアントラセン環系の部分であり、a、b、cおよびdは-N=または炭素環式環系の一部分であってもよい、非置換またはアリール置換炭素原子である)を有する、

ことを特徴とする写真画像形成方法。

2. 特許請求の範囲第1項に記載の写真画像形成方法であって、前記触媒が金属触媒または非金属性還元剤であることをさらに特徴とする写真画像形成方法。

3. 特許請求の範囲第2項に記載の写真画像形成

## 特開昭60-238830 (2)

方法であって、全固形物を基準にして、0.001%～5%の量の触媒を使用することをさらに特徴とする写真画像形成方法。

4. 特許請求の範囲第1項、第2項または第3項に記載の写真画像形成方法であって、前記環状シス状-共役ジエンが感光性組成物1000ccあたりオレフィン系不飽和を少なくとも $1.0 \times 10^{-3}$ モル、前記感光性組成物に与える量で配合されていることをさらに特徴とする写真画像形成方法。

5. 特許請求の範囲第4項に記載の写真画像形成方法であって、前記ジエンが感光性組成物1000ccあたりオレフィン系不飽和を少なくとも $1.0 \times 10^{-3}$ モル、前記組成物に与える量で配合されていることをさらに特徴とする写真画像形成方法。

6. (i)付加重合または架橋により高重合体を生成できる遊離基重合性エチレン系不飽和成分、(ii)被光酸化性成分、および(iii)光酸素添加増感剤、を含有する感光性組成物であって、該組成物はエチレン系不飽和成分を5%～98%含有しており、前記被光酸化性成分は前記一般式を有する特許請

求の範囲第1項記載の環状シス状-共役ジエンからなり、さらに、前記組成物は酸化生成物を分解させるための触媒も含有していることを特徴とする感光性組成物。

7. 特許請求の範囲第6項に記載の感光性組成物であって、前記環状シス状-共役ジエンが、感光性組成物1000ccあたりオレフィン系不飽和を少なくとも $1.0 \times 10^{-3}$ モル、前記感光性組成物に与える量で配合されていることをさらに特徴とする感光性組成物。

8. 特許請求の範囲第6項または第7項に記載の感光性組成物であって、前記エチレン系不飽和成分がエチレン系不飽和単量体であることをさらに特徴とする感光性組成物。

9. 特許請求の範囲第8項に記載の感光性組成物であって、前記エチレン系単量体が  $\text{CH}_2=\text{C}-$  タイプの末端エチレン系不飽和結合を有することをさらに特徴とする感光性組成物。

10. 特許請求の範囲第6項に記載の感光性組成物であって、前記エチレン系不飽和成分が、付加重

合性不飽和結合を多数含有し、そして、単量体と共重合して架橋重合体を生成する、不飽和重合体またはポリエチレン系不飽和単量体のいずれかと、エチレン系不飽和単量体との混合物であることをさらに特徴とする感光性組成物。

11. 特許請求の範囲第6項に記載の感光性組成物であって、前記エチレン系不飽和成分はポリエチレン系不飽和モノマーまたは、付加重合性不飽和結合を多数含有する不飽和重合体であることをさらに特徴とする組成物。

12. 特許請求の範囲第1項～第11項のいずれかの項に記載の感光性組成物であって、前記被光酸化性成分(iii)が2,5-ジフェニルオキサゾールであることをさらに特徴とする感光性組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は感光性組成物、および、平板印刷板やホトレジストのような印刷版上にレリーフとして写真画像を形成させる方法に関する。

光線の影響下で硬質で不溶性の強靱な構造(組織)に転化させることのできる組成物は印刷版の製造用としてその重要性が高まってきている。このような組成物に関する基本特許の1つはPlanbeckに与えられた米国特許第2,760,863号である。

この特許明細書に開示されたPlanbeckの方法では、付加重合性エチレン系不飽和モノマーおよび露光により活性化可能な付加重合開始剤を含有する透明組成物の層を、担体透明面を通して露光させることによって印刷版を製造する。

重合性組成物の層は適当な支持体上に支持されており、そして、該組成物の露光は、非露光領域内では重合がほとんどおこらず、一方、露光領域内では組成物の実質的重合がおこるまでつづけられる。次いで、非露光領域内の無酸化材料を、例



## 特開昭60-238830 (3)

えば、露光領域内の重合組成物が不溶性の適当な溶剤で処理することによって、除去する。印刷版の場合、この方法によれば、透明面の透明像に対応する、そして、凸版印刷に用いるのに適した、浮出し画像が形成される。

しかし、あいにく、Planbeckの特許明細書に開示されたタイプの感光性重合体組成物は、空気中の酸素が感光性重合体層中に拡散するため放射線に対する感度が低下する。この酸素は所望の重合および架橋反応を抑制するような働きをする。

米国特許第4,271,259号および同第4,272,610号明細書には、酸素により妨害されず、それどころか、むしろ、露光工程中に、存在する酸素に依存する、印刷版の光化学的製造方法が開示されている。露光中、周囲の“三重項(triplet)”酸素はヒドロペルオキシド類およびペルオキシド類の生成に関与する“一重項(singlet)”酸素に転化される。これらの中間体類は、好ましくは酸素の存在下で、その後分解され、かくして、感光性組成物の重合および/または架橋を起こす遊離基が生成

される。

これらの特許明細書に開示された方法は、(A) (イ)付加重合または架橋により高重合体を生成できるエチレン系不飽和成分、(ロ)被光酸化性成分および(9)光酸素添加増感剤からなるフィルム状感光性組成物を形成し；(B) 該感光フィルムの選定された領域を酸素の存在下で約2,000-約12,000 Åの波長の光で露光し；そして、(C) 該露光フィルムを熱、金属触媒または非金属性還元剤で処理し、該フィルムの露光領域内に架橋ポリマーを生成させる工程を含む。

前記特許明細書によれば、被光酸化性成分(ロ) (“橋頭(bridgehead)”炭素原子の位置で結合した脂環式環を含有していてもよい)は、(a)二重結合炭素原子の各々には水素原子が1個しか存在しない；(b) これらの二重結合炭素原子に隣接する炭素原子の少なくとも1つに少なくとも1個の水素原子(アリル性水素原子)が存在する；および(c) アリル性水素原子は橋頭炭素原子上には存在しない；ようなタイプの直鎖外(extra-linear)オ

レフィン系不飽和を有していなければならない。これにより、被光酸化性成分はオレフィンと“アリル位置ヒドロペルオキシド(allylic hydroperoxide)”を生成できる。

米国特許第3,597,343号明細書には、非常に多種多様なアゾール化合物類が開示されている。このようなアゾール化合物類は環状共役ジエン類であることもでき、エチレン系不飽和有機化合物類の光重合方法における光重合開始剤として使用し、重合度を高めることができることも前記特許明細書に開示されている。この方法による生成物は接着剤類、塗料類、および成形品類で使用される。

前記特許は特定の領域を光に露光させることによってレリーフ画像を形成することに関係していないので、一重項酸素と反応して、光重合方法における中間体としてヒドロペルオキシドおよびペルオキシドを生成する、被光酸化性成分として、アゾール化合物を使用することを開示していない。

シス状配置を有する特定の選らばれた環状共役ジエン類は驚ろくべきことに、オレフィンとアリ

ル位置ヒドロペルオキシドを形成できないにもかかわらず、感光性組成物中で一重項酸素と反応し、アリル位置水素を含有する化合物により得られる感光速度(photospeed)と同じくらい速い感光速度でエンドペルオキシド(endoperoxide)を生成することが発見された。さらに、生成されたエンドペルオキシド類はその後、酸素の不存在下で、しかも、酸化生成物の分解用触媒の存在下で分解され、適当なエチレン系不飽和成分含有感光組成物の重合および/または架橋をおこさせる遊離基を発生させることのできることも判明した。

アリル性水素を含有する従来技術の被光酸化性成分と異なり、本発明の被光酸化性成分の驚ろくべき効果は、これら成分が三重項酸素によって容易に自動酸化されないことである。この酸化をうけにくいという特性により、非露光領域における重合で生じる望ましからざるバックグラウンド(background)物質の生成は軽減される。

本発明の一重項酸素受容体は市販化合物なので、従来技術の公知で市販されていない受容体を合成

## 特開昭60-238830 (4)

する手間は省かれる。

従って、本発明の目的は、(A) フィルム状感光性組成物の選定された領域に酸素の存在下で約2,000〜約12,000Åの波長の光を照射して該領域内に酸化生成物を生成させる工程、

前記感光性組成物は、

(i) 光酸素添加増感剤、

(ii) 付加重合または架橋により高分子重合体を生成できる、エチレン系不飽和単量体類、エチレン系不飽和重合体類、およびこれらの混合物からなる群から選択された、重合性エチレン系不飽和成分、および

(iii) 被光酸化性成分、

の混合物からなる；

(B) 前記酸化生成物を分解して遊離基を生成し、該フィルムの露光領域内の組成物を不溶化させる工程；

からなる写真画像の形成方法において、

露光させることによって環状シス状-共役ジエン(Cisoid-conjugated diene)をエンドペルオキ

シドに転化させ、

前記露光を酸素の不存在下および触媒の存在下で行ない、

そして、前記ジエンは一般式



(式中、Xは-O-、-C=、またはアントラセン環系の部分であり、a、b、cおよびdは-N=または炭素環系環系の一部分であってもかまわない、非置換またはアリール置換炭素原子である)を有する、

ことを特徴とする写真画像形成方法を提供することである。

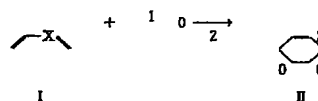
本発明の別の目的は、前記方法で使用するのに適した感光性組成物を提供することであり、該組成物は、(i) 付加重合または架橋により高重合体を生成できる遊離基重合性エチレン系不飽和成分、(ii) 被光酸化性成分、および(iii) 光酸素添加増感剤、を含有する感光性組成物であって、該組成物

はエチレン系不飽和成分を約5%〜約98%含有しており、前記被光酸化性成分は前記一般式を有する環状のシス状-共役ジエンからなり、さらに、前記組成物は酸化生成物を分解させるための触媒も含有していることを特徴としている。

前記一般式を有する環状共役ジエンは一重項酸素と1,4-付加してエンドペルオキシドを生成できる。このエンドペルオキシドは酸素を除去した後、重合を開始させるのに有効である。前記のような、一重項酸素を環状共役ジエンに1,4-付加させるためには、該ジエンの二重結合はシス状配置でなければならない。即ち、二重結合はC-C単結合の同じ側で互いに対面しあっている。次のとおりである



一重項酸素の前記のような環状シス状共役ジエンへの1,4-付加がおこるとエンドペルオキシドが生成する。例えば、次の反応式I→II(部分的環構造だけを示す)によってエンドペルオキシドが生成する。



好ましくは、環状共役ジエンは、感光性組成物1000ccあたりオレフィン系不飽和を少なくとも、 $1.0 \times 10^{-2}$ モル、前記感光性組成物に与える量で配合されている。さらに好ましくは、被光酸化性成分は感光性組成物1000ccあたりオレフィン系不飽和を少なくとも $1 \times 10^{-2}$ モル、前記感光性組成物に与える量で配合されている。

このような被光酸化性成分の代表例は、2,5-ジフェニルオキサゾール(最も好ましいジエンである)、2-(ナフチル)-5-フェニルオキサゾール、1,4-ビス(5-フェニルオキサゾール-2-イル)ベンゼン、2,5-ビス(4-ビフェニル-イル)オキサゾール、2-(4-メチルフェニル)-4,5-ジフェニルオキサゾール、5-(4-メチルフェニル)-2-(1-ナフタレニル)オキサゾール、2-(4-メチルフェニル)-5-(4-ニトロフェニル)オキサゾール、2-(4-メチルフェニル)-5-フェニルオキサゾール、4-(4-メチルフェニル)

## 特開昭60-238830(5)

-2-フェニルオキサゾール、5-(4-メチルフェニル)-2-フェニルオキサゾール、5-(3,4-ジメチルフェニル)-2-フェニルオキサゾール、2-(4-メトキシフェニル)-5-フェニルオキサゾール、5-(4-メトキシフェニル)-2-フェニルオキサゾール、2-(4-クロロフェニル)-5-フェニルオキサゾール、2-(4-クロロフェニル)-5-フェニルオキサゾール、2,5-ビス(4-メチルフェニル)フラン、2,5-ビス(4-クロロフェニル)フラン、テトラフェニルフラン、2,5-ジフェニルフラン、9-メチルアントラセン、1,3-ジフェニルイソベンゾフランおよびテトラフェニルシクロペンタジエノンなどである。

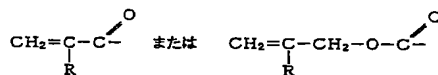
エチレン系不飽和成分としては、単量体、重合体、単量体の混合物、重合体の混合物、単量体と重合体の混合物などを使用できる。

好ましくは、エチレン系不飽和成分は $\text{CH}_2=\text{C}-$ タイプの末端エチレン系不飽和結合を有する。好ましくはモノエチレン系不飽和である。一層好ましくは、エチレン系不飽和成分は前記のようなモノエチレン系不飽和単量体と(a)多官能性単量体(好

ましくは、下記に列挙されるようなポリエチレン系不飽和単量体)または(b)単量体と共重合して架橋重合体(多数の付加重合性不飽和結合を含有する下記に列挙される架橋剤のようなもの)を生成する不飽和重合体との混合物である。好ま<sup>しい</sup>モノエチレン系不飽和単量体類の代表例はアクリル酸、メタアクリル酸、これらの $\text{C}_1-\text{C}_3$ 一価アルコールとのエステル類(例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、およびイソプロピルメタクリレートなど)、その他のアルコールとのエステル類(例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、および2-クロロエチルアクリレートなど)、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、およびメタクリロニトリル; ビニルプロピオネートおよびビニルベンゾエート; ビニルエーテル類およびスルフィド類(例えば、メチルビニルエーテルお

よびメチルビニルスルフィド); ビニルケトン類(例えば、メチルビニルケトン); ハロゲン化ビニルおよびハロゲン化ビニリデン(例えば、塩化ビニルおよび塩化ビニリデン); アリルエーテル類(例えば、アリルフェニルエーテルおよびアリルイソamilエーテル; アリルエステル類(例えば、アリルアセテート、アリルブチレートおよびアリルベンゾエート); および芳香族ビニル類(例えば、スチレンおよび $\alpha$ -メチルスチレン)などである。

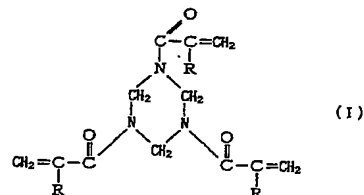
前記のモノエチレン系不飽和単量体に加えて(前記したとうり混合物としても使用できる)、または、これら単量体のかわりに、感光性組成物はポリエチレン系不飽和化合物である単量体を含有することもできる。このような単量体は通常、一層密に架橋した系をもたらす。このような単量体は次式



(式中、Rは水素または $\text{C}_1-\text{C}_3$ アルキル基である)で

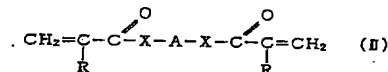
示される少なくとも2種類の基の形をした不飽和部分を有する。

有用な単量体の一例は1,3,5-トリアリロイルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジンである。この化合物および対応するメタクリロイル誘導体のような関連化合物は次の構造を有する。



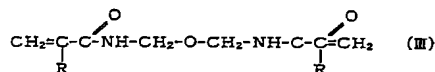
(式中、Rは水素または $\text{C}_1-\text{C}_3$ アルキル基である。)

その他の好適な単量体は次の構造式で示される。



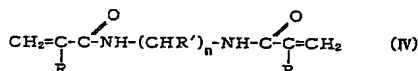
(式中、Rは水素または $\text{C}_1-\text{C}_3$ アルキル基であり、各Xは-NH-または-O-であり、Aはアルキレン、置

換アルキレンまたはアルキレンオキシアルキレンである。) A がアルキレンオキシアルキレンである化合物は例えば次式で示されるような化合物である。



この式を有する好ましい単量体はN,N'-オキシジメチレン-ビス(アクリルアミド)である。

前記の式IIにおけるXが-NH-であり、Aがアルキレンまたは置換アルキレンである場合、これは別の好ましい単量体、N,N'-メチレン-ビス(アクリルアミド)となる。この化合物は本発明の方法で使用される一群の単量体の中の1化合物である。この単量体類は次式を有する化合物類によって示される。

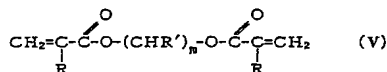


(式中、Rは水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基であり、

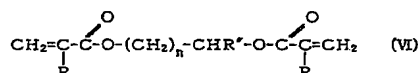
な当業界で周知の常用の反応により製造できる。

その他の有用な単量体類は前記の式IIにおけるXが-O-である化合物である。Aがアルキレンまたは置換アルキレンである場合、該化合物類は特定の多価アルコール類のポリアクリレート類である。これらのアクリレート類は次式で示される。

Aがアルキレンである場合、これは次式で示される化合物類となる。



(式中、Rは水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基であり、R'は水素、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基またはフェニル基であり、R'が水素である場合、nは1-8であり、R'がC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基またはフェニルである場合、nは1である。)；および



R'は水素、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基またはフェニルであり、R'が水素である場合、nは1-6であり、R'がC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキルまたはフェニル基である場合、nは1である。)

前記の式IVの化合物の代表例はN,N'-メチレン-ビス(アクリルアミド)、N,N'-メチレン-ビス(メタクリルアミド)、N,N'-メチレン-ビス(α-エチルアクリルアミド)、N,N'-メチレン-ビス(α-プロピルアクリルアミド)、N,N'-エチレン-ビス(アクリルアミド)、N,N'-エチレン-ビス(メタクリルアミド)、N,N'-(1,6-ヘキサメチレン)-ビス(アクリルアミド)、N,N'-(1,6-ヘキサメチレン)-ビス(メタクリルアミド)、N,N'-エチリデン-ビス(アクリルアミド)、N,N'-エチリデン-ビス(メタクリルアミド)、N,N'-メチレン-ビス(N-メチルアクリルアミド)、N,N'-ブチリデン-ビス(メタクリルアミド)およびN,N'-プロピリデン-ビス(アクリルアミド)などである。これらの化合物類は例えば、American Cyanamid 社に1949年に与えられた米国特許第2,475,846号明細書に開示されているよう

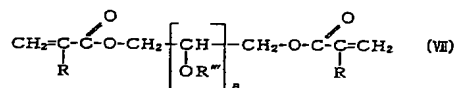
(式中、Rは水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基であり、

R'はC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル基であり、nは1-4である。)

式(V)の化合物類の代表例はエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジ(α-エチルアクリレート)、エチレングリコールジ(α-プロピルアクリレート)、1,3-ブタジエングリコールジアクリレート、1,4-ブタジエングリコールジアクリレート、1,8-オクタジエングリコールジアクリレート、およびエチリデンビス(アクリレート)などである。

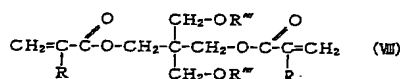
式(VI)の化合物類の代表例は1,2-ブタジエングリコールジアクリレート、1,3-ブタジエングリコールジメタクリレートおよび1,2-ブタジエングリコールジアクリレートなどである。

式(II)におけるXが-O-であり、Aが置換アルキレンである場合、これは次式で示される化合物となる。

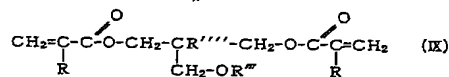


特開昭60-238830 (7)

(式中、Rは水素または $C_1 \sim C_3$ アルキル基であり、 $R''$ は水素または $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2$ 基であり、aは1~4である。); および



(式中、Rは水素または $C_1 \sim C_3$ アルキル基であり、 $R''$ は水素または $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2$ 基である。); および



(式中、Rは水素または $C_1 \sim C_3$ アルキル基であり、 $R''$ は水素または $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2$ 基であり、そして、 $R'''$ はメチルまたはエチル基である。)

式(VII)の化合物の具体例はグリセロールトリアクリレート、1,3-グリセロールジメタクリレート、エリスリトールジアクリレート、マンニトールジアクリレートおよびマンニトールトリメタクリレートなどである。

(式中、Rは水素または $C_1 \sim C_3$ アルキル基であり、 $R''''$ は水素またはメチルであり、nは2~4である。)このような化合物類は例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレートおよびテトラプロピレングリコールジアクリレートなどである。

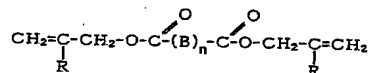
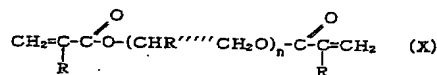
アリルエステル類である単量体は例えば、トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、トリアリルトリメセート、ジアリルアジベートおよびジアリルスクシネートなどである。これら単量体のほとんどは次式の構造を有することを特徴としている。

ートなどである。

式(VII)の化合物の具体例はペンタエリスリトールジアクリレート、ジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートおよびペンタエリスリトールテトラメタクリレートなどである。

式(IX)の化合物は例えば、トリメチロールエタングジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリメチロールプロパンジメタクリレートなどである。

前記のアクリレート類と密接に関連する化合物類はジ-、トリ-、およびテトラエチレングリコールおよびジ-、トリ-およびテトラプロピレングリコールから誘導されるような化合物類である。これらの化合物類は式中のXが-Oであり、Aがアルキレンオキシアルキレンである式(II)の化合物類である。このような化合物類は特に次式で示される。



(式中、Rは水素または $C_1 \sim C_3$ アルキル基であり、Bはビニリデンまたはアリーレン、アルキレンまたは置換アルキレン基であり、そして、nは0または1である)。アリーレン基は例えば、フェニレンおよびナフチレンである。アルキレン基は例えば、メチレンおよびエチレンである。アルキレンまたは置換アルキレン基中の総炭素原子数は8個以下である。その他の有用な架橋単量体類はジビニルベンゼン、ジビニルアセチレン、ジイソプロベニルビフェニルおよびクロチルメタクリレートなどである。

架橋単量体の量は広範囲にわたって変化させることができる。前記のように、架橋単量体は架橋重合体を生成できるエチレン系不飽和成分の全部を構成できる。好ましくは、前記エチレン系不飽和成分の重量を基準にして少なくとも約5%となる。

## 特開昭60-238830(8)

また、架橋剤として有用なものは多数の付加重合性不飽和結合を有する重合体類である。このような重合体類の代表例は不飽和ジオール類または不飽和二塩基性カルボン酸から誘導したエチレン系不飽和付加重合性ポリエステル類である。代表的なポリエステル類はマレイン酸またはフマル酸およびフェノキシ樹脂若しくはジオール類（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメレングリコールおよびジエチレングリコール）から誘導された化合物類である。このような不飽和重合体類は単独でも、あるいは架橋性単量体と併用しても使用できる。

本発明の感光性組成物は粘度調節剤として飽和重合体成分を含有することもできる。このような重合体類は例えば、セルロースアセテート、セルロースアセテートスクシネートおよびセルロースアセテートブチレートのようなセルロースエステル類；メチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロースのようなセ

ルロースエーテル類；ポリ(ビニルアルコール)；ポリ(ビニルアルコール)エステル類（例えば、ポリ(ビニルアセテート)；ビニルアセテートと他のビニル単量体（例えば、塩化ビニル、メチルアクリレートおよびメチルメタクリレート）との共重合体；ポリ(塩化ビニル)；ポリ(塩化ビニリデン-アクリロニトリル)、ポリ(塩化ビニリデン-メチルアクリレート)およびポリ(塩化ビニリデン-ビニルアセテート)のような塩化ビニリデン共重合体；ポリ(メチルメタクリレート)およびポリ(エチルメタクリレート)のようなポリアクリレートエステル類；ポリ(エチレンオキシド)；ポリ(ビニルブチラール)およびポリ(ビニルホルマール)のようなポリ(ビニルアセタール)；およびポリスチレンなどである。飽和重合体成分は感光性組成物の重量を基準にして約5～約80%を構成できる。

本発明の方法で使用される増感剤は一般的に周知であり、これは、三重項酸素を一重項酸素に転化させるのに有用であるという特徴を有する。最

良の増感剤はフルオレセイン誘導体類、キサンタン染料類、ボルフィリン類およびボルフィン類、ポリ環状芳香族炭化水素類およびフタロシアニン類である。好ましい増感剤はメチレンブルーおよびテトラフェニルボルフィリン亜鉛などである。別の有用な増感剤は、エリスロシンB；ローズベンガル；エオシンY；クリスタルバイオレット；メチレングリーン；サフリンブルーイッシュ(safrin bluish)；1,1'-ジエチル-2,2'-シアニンヨージド；1-エチル-2-[3-(1-エチルナフト-[1,2d]-チアゾリン-2-イリデン-2-メチルプロペニル)-ナフトール-[1,2a]-チアゾリウムプロミド；ピナシアノールクロリド；エチルレッド；1,1'-ジエチル-2,2'-ジカルボシアニンヨージド；3,3'-ジエチルカルボシアニンヨージド；3,3'-ジエチルチアゾリノカルボシアニンヨージド；フルオレセイン；メチレンバイオレット；メチレンブルーオレエート；メチレンブルードシルベンゼンスルホネート；銅フタロシアニン；ペンタセン；ナフタセン；銅テトラフェニルボルフィン；スズテ

ラフェニルボルフィン；アクリジンオレンジ；メチレンバイオレット；ベルンスセン(Bernthsen)；ヘミン；クロロフィル；ボルフィラジン類；オクタフェニルボルフィン類；ベンゾボルフィン類；ヒペリシン(hypericin)；3,4-ベンズビレン；アクリジン；ルブレン(rubrene)；4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン；フルオレノン；アントラキノン；フェナントレンキノン；フルオレン；トリフェニレン；フェナントレン；ナフタレン；アズレン；アントラセン；テトラセン；カルバゾール；ベンジル(benzil)；ベンジル酸；キサントン；アントロン；ベンズアントロン；コロネン；ジナフチルケトン；ベンジルアセトフェノン；グリセン(chrysene)；ピレン(pyrene)；1,2-ベンズアントラセン；アセナフチレン；インダノン；1,4-ナフタキノン；フェニル-1-ナフチルケトン；1-アセトナフトン；2-アセトナフトン；1-ナフトアルデヒド；1,2,5,6-ジベンズアントラセン；チオキサントン；9,10-ジクロロアントラセン；およびベンザルアセトフェノンなどである。

## 特開昭60-238830 (9)

増感剤の量は本発明の必須要件ではない。しかし、使用される特定の増感剤の吸収極大に対応する波長で入射光の50~90%またはこれ以上が吸収されるように増感剤の濃度を調節した場合に最良の結果が得られる。増感剤は感光性組成物を調製している最中に該組成物中に混練させてしまうこともできるし、あるいは適当な溶剤によりフィルム状感光性組成物中に拡散させることもできる。反応に必要な酸素は通常大気中の空気から得られる。しかし、所望ならば純粋な酸素雰囲気も使用できる。

フィルムの露光領域内にエンドペルオキシダーゼが生成された後、エンドペルオキシダーゼを分解し、重合および/または架橋反応に必要な遊離基を発生させる。この分解反応は例えば金属レドックス触媒を使用し接触的に行なうことが好ましい。触媒はフィルム状に製造する前の感光性組成物に添加できる。また、触媒はフィルムの露光後に添加することもできる。この添加は数種類の方法のうちのいずれによっても実施できる。例えば、

ナフテン酸バナジル、硫酸第1鉄、ピロリン酸第1鉄、碲化第1鉄、エチレンジニトロテトラ酢酸の第1鉄錯体、*o*-フェナントロリン第1鉄、フェロシアン化第1鉄、アセチルアセトン酸第1鉄、および対応するニッケル、銅、水銀およびクロム化合物類などである。ヒドロペルオキシドを分解させるのに使用できる非金属性還元剤はボリアミン類（例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン）、モノアミン類、次亜硫酸ナトリウムおよび二酸化硫黄である。

全固形物の重量を基準にして、好ましくは、約0.001%~約5%の量の触媒（金属触媒または非金属性触媒）を酸化生成物の分解に使用する。

本発明による方法で使用される感光性組成物は使用される放射線に対して本質的に透明な不活性粒状充てん剤を約50wt%まで含有することもできる。このような充てん剤の代表例は親有機性シリカ、ベントナイト、シリカおよび粉末ガラスなどである。これらは全て最大直径で0.4ミクロン未

噴霧、ハケ塗り、またはフィルムを膨潤させることのできる溶剤に触媒を溶かして作った溶液とフィルムを接触させることによって実施できる。

好ましい触媒は1価よりも高い原子価で存在することのできる金属（好ましくは、遷移金属）の塩類または錯体類である。好ましい触媒の具体例は、オキシアセチルアセトン酸バナジウム、オキシ-1,1,1-トリフルオロアセチルアセトン酸バナジウム、オキシ-1-フェニルアセチルアセトン酸バナジウム、アセチルアセトン酸第2鉄-ベンゾイン、オクタン酸マンガン、ナフテン酸鉛およびアセチルアセトン酸第2コバルトなどである。その他の有効な触媒は例えば、アセチルアセトン酸チタニル、ナフテン酸第1コバルト、2-エチルヘキサン酸第1コバルト、ステアリン酸第1コバルト、ステアリン酸第2コバルト、アセチルアセトン酸第1コバルト、ステアリン酸第1マンガン、ステアリン酸第2マンガン、アセチルアセトン酸第1マンガン、アセチルアセトン酸第2マンガン、ナフテン酸マンガン、アセチルアセトン酸ジルコニウム、

滴の粒径を有する。0.1ミクロン以下の粒径の粒子が好ましい。このような充てん剤は感光性組成物に所望の特性を付与する。例えば、ミクロン以下のシリカを使用すると一層硬質で、しかも一層耐久性のある画像を有する印刷版が得られる。

本発明の方法で使用される感光性組成物を製造する場合、感光性組成物の処理または貯蔵中の早期熱重合防止剤として作用するフェノール系酸化防止剤を少量配合することが望ましい。

このような酸化防止剤は光重合の分野で周知である。例えば、ヒドロキノン、ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、キノン、*t*-ブチルカタコール、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミルオキシヒドロキノン、*n*-ブチルフェノール、フェノールおよびヒドロキノンモノプロピルエーテルなどである。フェノール系酸化防止剤は、感光性組成物のエチレン系不飽和成分の重量を基準にして、約0.001%~約1%の範囲内の量で使用できる。

## 特開昭60-238830 (10)

本発明の方法の感光性組成物は支持体上にフィルム状に形成し、選択的に露光し、そして該露光領域内で重合および／または架橋させる。次いで該フィルムの未露光領域を、感光性組成物の適当な溶剤を用いるか、または、支持体をはぐエアナイフ (air knife) を用いるようなその他の手段で除去する。本発明の方法の感光性組成物はネガまたはポジの平板印刷版を製造するのに使用できる。ネガ平板印刷版 (negative lithographic working plate) を製造する場合、本発明の感光性組成物を金属の支持基層上にフィルム状に形成し、選択的に露光させ、そして、該露光領域内で重合および／または架橋させる。フィルムの非露光領域を除去し、親水性金属基層を露出する。フィルムの露光領域内に生成された高重合体が親油性である場合、その部分は油性インクと馴染む。一方、フィルムの非露光領域に対応する金属表面は親水性なので、水とは馴染むが油性インクを弾いてしまう。ポジ平板印刷版を製造する場合、感光性組成物は親水性であり、これを親油性基層シート上に

フィルム状に形成する。選択的に露光し、該露光領域を重合および／または架橋させ、次いで、非露光領域を除去する。フィルムの露光領域内に生成された架橋重合体は親水性なので、水とは馴染むが、油性インクを弾く。一方、フィルムの非露光領域に対応する親油性基層は油性インクと馴染む。

通常平板印刷版の支持体部材は金属表面を付けられたものか、または、全体が金属シートから構成されるものである。アルミニウム、亜鉛、クロム、スズ、マグネシウムおよびスチールのような金属を使用できる。アルミニウムおよび亜鉛が好ましい。金属表面の場合、空気にさらすか、または、特殊な処理によって、酸化物を存在させることができる。例えば、アルミニウムの場合、所望により、表面を化学的に、または、電解的に陽極酸化させることができる。ポジ平板印刷版の場合、感光性組成物を塗布する前に金属支持体に耐久性のある親油性重合体塗料を塗布することが望ましい。該支持体上に感光性組成物を流延する場合、成分を適当な溶剤にとかして溶液状で使用で

きる。常用の塗布技術を使用できる。別法として、熱可塑性の本発明の方法の感光性組成物はプラスチック組立装置で金属支持体上に熱成形させることができる。

前記のようにして製造した感光性組成物を本発明の方法に使用する場合、感光性組成物は露光領域内では架橋され、一方、非露光領域内の組成物は可溶性のままである。印刷版を洗浄するなどして、その後、可溶性物質を除去すると、本発明の方法で使用されるネガまたはポジ画像が残る。乾板の洗浄に使用される溶剤は感光性組成物の溶解性に応じて変化する。非露光領域からの可溶性物質の除去はしばしば、ブラシ掛けまたはスクラッピングにより促進させることができる。大規模な作業の場合、溶剤の塗布は噴射または吹きつけにより都合よく実施される。

本発明により製造された印刷版は平板印刷法に特に適している。しかし、この印刷版はドライオフセット印刷および通常の凸版印刷のような、レリーフの隆起部分にインクを付けて行なう印刷法

にも有用である。さらに、本発明の感光性組成物は被蝕刻性金属上のホトレジストとしても使用できる。この場合、感光性組成物の薄層は照射領域内では不溶性となり、そして、写真凸版におけるように、金属支持体が蝕刻されないように保護する。

下記の実施例において、増感剤を溶剤と共に暗所で約2.5時間振とうする。次いで、この溶液を感光性組成物の他の成分に添加し、そして、さらに1時間振とうする。

この溶液を使用し、3分回転周期で“6”にセットされたModel 2024 Tasopa Face Up Whirler 上の10×16×0.012インチ(2.54×40.6×0.03cm)のざらざらしたアルミニウム板(Lithkem-ko)を塗装する。次いで、このようにして得た版板を210℃で16インチ(40.7cm)／分の速度で赤外線乾燥ラインを2回通過させるか、暗箱中に貯蔵することによって乾燥する。使用するまで表面を被覆しないまま版板を暗箱中に貯蔵する。

この版板を2:1倍率で Opti-Copy 投影機で露光



## 特開昭60-238830 (11)

する。約400フットキャンドル・秒に対応する6秒露光を採用する。投影原板(ネガ板)はラッテン(Wratten) フィルターのバーとこのバーの一部の上の光学濃度1.0のラッテンフィルターオーバーレイとからなり、0.0、0.3、0.6、0.9、1.0、2.0、0.0、1.3、1.6、1.9、2.0、3.0の光学濃度の部分を有する原板が得られる。真空装置上に保持させたこの原板と共に露光するために前記の版板から3×5インチ(7.52×12.7cm)部分を切り出す。

露光後、この版板を、その表面をむきだしのまま真空ポンプで2ないし3分間排気する。次いで、真空状態のまま5分間加熱する。この加熱に赤外線処理装置を使用する場合、一連の赤外線管が輻射熱で上部から版板を加熱する。小さな試験用版板上の熱電対で熱周期をコントロールし、所望の温度を得る。抵抗体加熱装置を使用する場合、版板の下部の抵抗加熱体を所望温度にまで加熱し、次いで、熱電対でコントロールしながら加熱断続操作を行なう。加熱サイクルの最後の時点で、真空は自動的に大気圧にもどされる。この版板を処

理装置からとり出し、そして、エッチング前に冷却する。

2%重炭酸ナトリウム、1% Renex30ポリオキシエチレントリデシルエーテル(ICI Americas 社製)および5%ブチルセロソルブエッチング剤からなるエッチング剤(必要ならば脱泡剤を含有することもできる)と共に回転ドラムエッチング機を使用する。エッチング溶液は使用前に〜30℃にまで加温する。

## 実施例1

マレイン酸化フェノキシ樹脂(−OH基の45.2%がエステル化されている)10.5重量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート4.2部、2,5-ジフェニルオキサゾール1.0部、テトラフェニルボルフィリン亜鉛0.6部、アセチルアセトンバナジル0.018部およびセロソルブアセテート65部からなる溶液をざらざらしたアルミニウム板に塗布した。マレイン酸化フェノキシ樹脂はビスフェノールAとエピクロロヒドリンから製造された重合体を無水マレイン酸と反応させアルコール基の約50%を

エステル化することによって得た。暗所で風乾した後、版板の一部を6秒間露光し、そして、抵抗体加熱装置で80℃にまで加熱した。2.5分間エッチングした後、工程3から明らかに不溶化した画像が得られた。

表 1

工程番号	光学濃度(O.D.)
1	0.0
2	0.3
3	0.6
4	0.9

## 実施例2〜5

−OH基の52.1%がエステル化されたマレイン酸化フェノキシ樹脂および表2に示される配合量の2,5-ジフェニルオキサゾールを使用し、実施例1に述べたようにして溶液を調製した。塗布後、この版板を暗所で貯蔵する前に赤外線乾燥ライン中で乾燥させた。実施例1に示されるように板の一部を露光し、処理し、そして、エッチングし、表

2に示されるような原光学濃度(O.D.)に対応する最終強ステップを有する画像が得られた。

表 2

実施例	ジフェニルオキサゾール (重量部)	O.D.
2	1.0	0.3
3	2.0	0.6
4	0.5	0.3(普通)
5	0.1	0.0(痕跡)

## 実施例6〜12

−OH基が52.1%、45.2%、または43.5%エステル化されたマレイン酸化フェノキシ樹脂および表3に示される金属触媒を使用し、実施例1に示されるようにして溶液と版板を調製した。この版板の一部を実施例1に示されるように露光、処理およびエッチングし、表3に示される原光学濃度に対応する最終強ステップを有する画像が得られた。

表 3

実施例	触 媒 (重量部)	O.D.
6	0.018 アセチルアセトンバナジル	0.6
7	0.018 アセチルアセトン第1鉄	0.6
8	無 し	0.3(弱)
9	0.024 アセチルアセトン第2鉄	0.0(微弱)
10	0.017 アセチルアセトン第1コバルト	0.0
11	0.024 アセチルアセトン第2コバルト	0.3
12	0.054 Nuodex 8%銅液	0.3

※この触媒はナフテン酸銅80%(金属銅として8.0%に相当)  
および石油蒸留物20%を含有している。(Nuodexは精製  
流動パラフィン)

## 実施例 1 3

-OH基の56.2%がエステル化されたマレイン酸ジ  
フェノキシ樹脂を使用し、実施例1に述べたよう  
にして溶液と版板を調製し、そして、赤外線乾燥  
ライン中で乾燥した。前記のように、この版板の  
一部を露光し、赤外線加熱装置で処理し、そして

## 実施例 1 5-1 6

ジフェニルオキサゾールのかわりに2,5-ジフェ  
ニルフラン1.0部を使用し、また、-OH基の45.2%  
がエステル化されたマレイン酸化フェノキシ樹脂  
を使用し、実施例13に述べたようにして溶液と版  
板を調製した。実施例16では、アセチルアセトン  
バナジルのかわりにアセチルアセトン第1鉄0.018  
部を使用した。実施例1に述べた方法に従って、  
版板の一部を露光し、120℃まで処理し、そして  
エッチングし、それぞれ0.6の強ステップおよび  
0.3の弱ステップを有する画像が得られた。

## 実施例 1 7

ジフェニルオキサゾールのかわりに9-メチルア  
ントラセン0.8部を使用し、アセチルアセトンバ  
ナジルのかわりにアセチルアセトン第1コバルト  
0.017部を使用し、さらに-OH基の46.8%がエス  
テル化されたマレイン酸化フェノキシ樹脂を使用し、  
実施例13に述べたようにして溶液および版板を調  
製した。実施例1に述べたように、版板の一部を  
露光し、140℃まで処理し、そしてエッチングし、

## 特開昭60-238830 (12)

エッチングし、表4に示される原光学濃度に対応  
する最終強ステップを有する画像が得られた。

表 4

温 度(℃)	O. D.
40°	-
50°	0.0
65°	0.3
78°	0.3
88°	1.0
98°	1.0(剥離開始)
110°	剥離

## 実施例 1 4

ジフェニルオキサゾールのかわりに2-( $\alpha$ -ナフ  
チル)-5-フェニルオキサゾール1.2部を使用し、  
実施例13に述べたようにして溶液と版板を調製し  
た。実施例1に述べたように、この板の一部を露  
光し、80℃で処理し、そしてエッチングし、原光  
学濃度0.9に対応する最終強ステップを有する画  
像が得られた。

元光学濃度0.3に対応する微弱ステップを有する  
画像が得られた。

## 実施例 1 8

ジフェニルオキサゾールのかわりに、1,3-ジフ  
ェニルイソベンゾフラン0.5部を使用し、さらに、  
-OH基の45.2%がエステル化されたマレイン酸化  
フェノキシ樹脂を用いて、実施例13に述べたよう  
に溶液と版板を調製した。実施例1に述べたよう  
に、この一部を露光し、80℃にまで処理し、そし  
て、エッチングし、元光学濃度0.0に対応する微  
弱ステップを有する画像(即ち、フィルターで光  
度が全く低下されずに形成された画像)が得られ  
た。

## 実施例 1 9

ジフェニルオキサゾールのかわりにテトラフェ  
ニルシクロペンタジエノン 0.8部を使用し、さら  
に、-OH基の52.1%がエステル化されたマレイン  
酸化フェノキシ樹脂を使用し、実施例13に述べた  
とおりに溶液と版板を調製した。露光前に、この  
版板を80℃の空气中で5分間加熱した。実施例1

に述べたように、この板の一部を露光し、120℃まで処理し、そしてエッチングし、原光学濃度0.0に対応する弱ステップを有する画像が得られた。予備露光加熱を省略した場合、最終版板のエッチングは極めて緩慢であり、画像は得られなかった。

特許出願人 ハーキュリーズ・インコーポレーテッド  
代理人 弁理士 松井 政広 (外1名)

特開昭60-238830 (13)

手続補正 (方式) (2) 後記号なし  
昭和60年 5月31日

特許庁長官 志賀 孝 殿

## 1 事件の表示

昭和60年 特許 願 第085569号

## 2 発明の名称

写真画像の形成方法

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ハーキュリーズ・インコーポレーテッド

## 4 代理人 (〒164)

住所 東京都中野区本町1丁目31番4号

シティーハイムコスモ1003号室

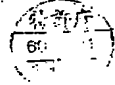
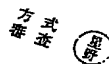
氏名 弁理士 7119 松井 政広

## 5 補正指令の日付 目録

## 6 補正により増加する発明の数 なし

## 7 補正の対象 明細書

## 8 補正の内容 別紙のとおり (内容に変更なし)



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成5年(1993)7月23日

【公開番号】特開昭60-238830

【公開日】昭和60年(1985)11月27日

【年通号数】公開特許公報60-2389

【出願番号】特願昭60-85569

【国際特許分類第5版】

G03F 7/028 9019-2H  
7/004 503 7124-2H  
7/027 9019-2H

H01L 21/027

【F1】

H01L 21/30 301 R 7352-4M

## 手続補正書

平成4年4月17日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

### 1. 事件の表示

昭和60年 特許願 第85569号

### 2. 発明の名称

写真画像の形成方法

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ハーキュリーズ・インコーポレーテッド

### 4. 代 理 人 (7164)

住 所 東京都中野区本町1丁目31番4号  
シテイハイムコスモ1003号室  
電話(03)3373-5571(代)

氏 名 井理士 7119 松井政広

### 5. 補正命令の日付 自発

### 6. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」の欄

### 7. 補正の内容

特許請求の範囲を次のように補正する。

『1.(A) フィルム状感光性組成物の選択された領域に酸素の存在下で 2,000~12,000Åの波長の光を照射して該領域内に酸化生成物を生成させ、

前記感光性組成物が

(i) 光酸素添加増感剤、

(ii) 付加重合または架橋により高分子重合体を生成する、エチレン系不飽和単量体、エチレン系不飽和重合体、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる重合性エチレン系不飽和成分、および

(iii) 被光酸化性成分、

の混合物

からなる工程、

(B) 前記酸化生成物を分解して遊離基を生成し、該フィルムの露光領域内の組成物を不溶化させる工程；

からなる写真画像の形成方法において、

露光させることによって環状シス状-共役ジエ

ンをエンドペルオキシドに転化させ、

前記露光を酸素の不存在下および触媒の存在下で行ない、

そして、前記ジエンは一般式



(式中、Xは $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、またはアントラセン環系の部分であり、 $\text{a}$ 、 $\text{b}$ 、 $\text{c}$ および $\text{d}$ は $-\text{N}=\text{C}-$ または炭素環式環系の一部分であってもよい、非置換またはアリール置換炭素原子である)を有する、

ことを特徴とする写真画像形成方法。

2. 特許請求の範囲第1項に記載の写真画像形成方法であって、前記触媒が金属触媒または非金属性還元剤であることをさらに特徴とする写真画像形成方法。

3. 特許請求の範囲第2項に記載の写真画像形成方法であって、全固形物を基準にして、0.001~5%の量の触媒を使用することをさらに特徴とする写真画像形成方法。

る感光性組成物。

7. 特許請求の範囲第6項に記載の感光性組成物であって、前記環状シス状-共役ジエンが、感光性組成物1000ccあたりオレフィン系不飽和を少なくとも $1.0 \times 10^{-2}$ モル、前記感光性組成物に与える量で配合されていることをさらに特徴とする感光性組成物。

8. 特許請求の範囲第6項または第7項に記載の感光性組成物であって、前記エチレン系不飽和成分がエチレン系不飽和単量体であることをさらに特徴とする感光性組成物。

9. 特許請求の範囲第8項に記載の感光性組成物であって、前記エチレン系単量体が $\text{CH}_2=\text{C}-$ タイプの末端エチレン系不飽和結合を有することをさらに特徴とする感光性組成物。

10. 特許請求の範囲第6項に記載の感光性組成物であって、前記エチレン系不飽和成分が、付加重合性不飽和結合を多数含有し、そして、単量体と共重合して架橋重合体を生成する、不飽和重合体またはポリエチレン系不飽和単量体のいずれかと、

4. 特許請求の範囲第1項、第2項または第3項に記載の写真画像形成方法であって、前記環状シス状-共役ジエンが感光性組成物1000ccあたりオレフィン系不飽和を少なくとも $1.0 \times 10^{-2}$ モル、前記感光性組成物に与える量で配合されていることをさらに特徴とする写真画像形成方法。

5. 特許請求の範囲第4項に記載の写真画像形成方法であって、前記ジエンが感光性組成物1000ccあたりオレフィン系不飽和を少なくとも $1.0 \times 10^{-2}$ モル、前記組成物に与える量で配合されていることをさらに特徴とする写真画像形成方法。

6. (i)光酸素添加増感剤、(ii)付加重合または架橋により高重合体を生成できる遊離基重合性エチレン系不飽和成分、および(iii)被光酸化性成分、を含有する感光性組成物であって、該組成物は、エチレン系不飽和成分を5~98%含有しており、前記被光酸化性成分は前記一般式を有する特許請求の範囲第1項記載の環状シス状-共役ジエンからなり、さらに、前記組成物は酸化生成物を分解させるための触媒も含有していることを特徴とする

エチレン系不飽和単量体との混合物であることをさらに特徴とする感光性組成物。

11. 特許請求の範囲第6項に記載の感光性組成物であって、前記エチレン系不飽和成分はポリエチレン系不飽和モノマーまたは、付加重合性不飽和結合を多数含有する不飽和重合体であることをさらに特徴とする組成物。

12. 特許請求の範囲第6項~第11項のいずれかの項に記載の感光性組成物であって、前記被光酸化性成分(iii)が2,5-ジフェニルオキサゾールであることをさらに特徴とする感光性組成物。』